

A circular black ink stamp from the Patent &amp; Trademark Office. The text "PATENT &amp; TRADEMARK OFFICE" is curved along the bottom. In the center, "OCT 17 2001" is stamped. At the top, "O1" is handwritten on the left and "JC139" is stamped on the right. A large black ink smudge is at the top center.

2812  
1-18-02

#3

Examiner: Not Yet Assigned

Group Art Unit: 2812

October 16, 2001

October 16, 2001

October 16, 2001

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese


2000-209158 (Pat.), filed July 11, 2000.

A certified copy of the priority document is enclosed.

RECEIVED  
OCT 19 2001  
TC 2800 MAIL ROOM

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants  
Registration No. 29,767

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 208143 v 1

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月11日

出願番号

Application Number:

特願2000-209158

出願人

Applicant(s):

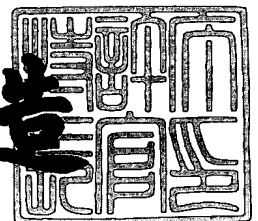
キヤノン株式会社

RECEIVED  
OCT 19 2001  
TC 2800 MAIL ROOM

2001年 8月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3069399

【書類名】 特許願

【整理番号】 4028106

【提出日】 平成12年 7月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 薄膜形成方法

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 矢島 孝博

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 杉山 秀一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 金井 正博

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096828

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 敬介

    【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

    【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高周波電源に接続された少なくとも一対の電極が配置された放電空間内において、基板表面を前記電極の一つとするとともに、他方の電極とは距離  $d$  (cm) を隔てて配置し、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素を前記放電空間内に導入し、成膜圧力  $P$  (Pa) と  $d$  の積  $Pd$  と、水素流量  $M$  (SLM) とが、

$$80M + 200 \leq Pd \leq 160M + 333$$

の関係になるように設定し、高周波電力を印加して、プラズマを発生させ、前記放電空間内で、非単結晶シリコンの薄膜を前記基板に形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】 前記積  $Pd$  と、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素との混合ガスの流量  $L$  (SLM) とが、

$$67L + 200 \leq Pd \leq 147L + 333$$

の関係になるように設定することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】 高周波電源に接続された少なくとも一対の電極が配置された放電空間内において、基板表面を前記電極の一つとするとともに、他方の電極とは距離  $d$  (cm) を隔てて配置し、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素を前記放電空間内に導入し、成膜圧力  $P$  (Pa) と  $d$  の積  $Pd$  と、水素流量  $M$  (SLM) を前記放電空間の体積  $V$  (cm<sup>3</sup>) で割った値  $M/V$  とが、

$$4 \times 10^5 d M / V + 200 \leq Pd \leq 8 \times 10^5 d M / V + 333$$

の関係になるように設定し、高周波電力を印加して、プラズマを発生させ、前記放電空間内で、非単結晶シリコンの薄膜を前記基板に形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 4】 前記積  $Pd$  と、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素との混合ガスの流量  $L$  (SLM) を前記体積  $V$  で割った値  $L/V$  とが、

$$3.3 \times 10^5 d L / V + 200 \leq Pd \leq 7.3 \times 10^5 d L / V + 333$$

の関係になるように設定することを特徴とする請求項 3 に記載の薄膜形成方法。

【請求項5】 前記距離  $d$  が 0.5～3 cm の範囲内にあることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、放電空間内で非単結晶シリコンの薄膜を基板に形成する薄膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

非晶質半導体、例えば非晶質シリコンは、薄膜化、大面積化が可能であり、組成の自由度も大きく、電氣的並びに光学的特性を広い範囲で制御できることから、最近各種デバイスの材料として注目されており、特に非晶質シリコンは、太陽光のエネルギー分布のピーク近傍に対する吸収係数が結晶シリコンよりも大きいことや、その形成温度が低く、かつ原料ガスからグロー放電により基板に直接成膜できるなどの特徴をもつことから太陽電池材料として注目されている。

【0003】

今後の新エネルギー対策の一環として重要視されている太陽電池において、低価格化、高性能化が当面の重大な研究、開発の課題となっている。非晶質シリコンも、太陽電池材料として、かなり高い変換効率のものが得られるようになってきているが、低価格化ではまだまだ十分とは言えず、大面積化や成膜速度の向上など、量産化に向けて技術課題が残されている。

【0004】

非晶質シリコンは、一般に基板あるいは基板を支持する電極と、他の電極との間で高周波 (RF) 放電を行ってプラズマを発生させ、 $\text{SiH}_4$  などのシリコン化合物を含むガスと水素や不純物ガスを混合した原料ガスをプラズマで分解することで、基板の上に成膜される。非晶質シリコンの成膜速度に影響を及ぼす要因はいくつか挙げられるが、特に電極基板 (Cathode-Substrate : C-S) 間距離、用いられるガス混合物、放電空間内に導入されるガスの圧力および流量、さらに基板温度、RF放電の電力および周波数がある。

## 【0005】

非晶質シリコンの成膜速度を向上させる方法として、C-S間距離を縮めることが特開平5-56850号に開示されている。また、特許第2730693号では、C-S間距離を縮め、Heを混合し、ガス流量を制御することで、大気圧での放電が可能となり、高い成膜速度が実現されることが開示されている。あるいは、特公平7-105354号では、RF電力の周波数を従来よく用いられるRF(13.56MHz)から25~150MHzの範囲へと変更し、VHF放電とし、C-S間距離dと周波数fの関係を、 $30\text{MHz/cm} \leq f/d \leq 100\text{MHz/cm}$ とすることで高い成膜速度が得られることが開示されている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

RF電力の周波数を13.56MHzとして非晶質シリコンを成膜するにあたり、C-S間距離を縮めるだけでは、成膜速度は増加するが、放電が不安定になる、あるいは、放電が生起しても成膜速度のムラが大きく、局所的に厚く成膜されるなど、非晶質シリコンを大面積化するのにはいくつかの問題が残されていた。また、成膜速度のムラが少なく、均一に成膜されても、太陽電池材料として高い変換効率が確実に得られるとは限らなかった。

## 【0007】

本発明は、上記の事情に鑑み、C-S間距離を縮めることで成膜速度の増加を図りつつ、大面積化が容易な均一な成膜速度分布と高い変換効率が得られる非晶質シリコン薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく成された本発明の構成は以下のとおりである。

## 【0009】

即ち、本発明の薄膜形成方法は、高周波電源に接続された少なくとも一對の電極が配置された放電空間内において、基板表面を前記電極の一つとするとともに、他方の電極とは距離d(cm)を隔てて配置し、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素を前記放電空間内に導入し、成膜圧力P(Pa)とdの積Pdと



、水素流量M (SLM) とが、

$$80M + 200 \leq Pd \leq 160M + 333$$

の関係になるように設定し、高周波電力を印加して、プラズマを発生させ、前記放電空間内で、非単結晶シリコンの薄膜を前記基板に形成することを特徴としているものである。

【0010】

かかる本発明の薄膜形成方法においては、前記積Pdと、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素との混合ガスの流量L (SLM) とが、

$$67L + 200 \leq Pd \leq 147L + 333$$

の関係になるように設定することが好ましい。

【0011】

また、本発明の薄膜形成方法は、高周波電源に接続された少なくとも一対の電極が配置された放電空間内において、基板表面を前記電極の一つとするとともに、他方の電極とは距離d (cm) を隔てて配置し、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素を前記放電空間内に導入し、成膜圧力P (Pa) とdの積Pdと、水素流量M (SLM) を前記放電空間の体積V (cm<sup>3</sup>) で割った値M/Vとが、

$$4 \times 10^5 dM/V + 200 \leq Pd \leq 8 \times 10^5 dM/V + 333$$

の関係になるように設定し、高周波電力を印加して、プラズマを発生させ、前記放電空間内で、非単結晶シリコンの薄膜を前記基板に形成することを特徴としているものである。

【0012】

かかる本発明の薄膜形成方法においては前記積Pdと、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素との混合ガスの流量L (SLM) を前記体積Vで割った値L/Vとが、

$$3.3 \times 10^5 dL/V + 200 \leq Pd \leq 7.3 \times 10^5 dL/V + 333$$

の関係になるように設定することが好ましい。

【0013】

また、これら本発明の薄膜形成方法においては、前記距離dが0.5～3cm

の範囲内にあることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態例を説明する。

【0015】

本発明の薄膜形成方法を実施するための平行平板容量結合型の薄膜形成装置の一構成例を図2に示す。

【0016】

図2の装置において、基板201と電極206を対向させて、前記電極に13.56MHzの高周波(RF)電力を印加し、RFプラズマを発生させ、原料ガスを分解し、非晶質シリコン薄膜を基板に堆積させることができる。

【0017】

シリコンを含む化合物ガスと水素などの希釈ガスを混合した原料ガスは、不図示のガス供給源から、真空容器202の壁を貫通した原料ガス導入管207により放電室205内に導入され、ブロックヒーター209により加熱される。放電室205には原料ガス排気用の排気管208が設けられており、原料ガスは、基板201に対して平行に流れ、放電室205の電極206の上を流れた後、排気管208で放電室外、さらに真空容器外へと排気される。成膜圧力とは、原料ガスを放電室内に供給した状態での放電室内の圧力である。

【0018】

前述のように、RF電力の周波数を高くすることで、さらに成膜速度を増加することが期待できるが、一般に普及しているRF電源(13.56MHz)を用いて、成膜速度を増加させ、かつ大面積で高効率な非晶質シリコン薄膜が得られるのであれば、装置コストを抑えることが可能であり、本発明の目的の一つはこの点にある。

【0019】

C-S間距離を短くすることで、非晶質シリコンの成膜速度が増加するが、C-S間距離が大きな状態で最適化された成膜条件で、非晶質シリコンを成膜した場合、太陽電池の光起電力層であるi層として用いても、高い変換効率が得られ

なかった。一般に高品質の非晶質シリコンを得るためには、シリコンを含む主原料ガスとは別に、水素など希釈ガスが混合され、大量の原料ガスが流される。ところが、C-S間距離を縮めた場合、放電室内のガスの流れに対する断面積が小さくなることになり、ガス流量を増やすと、原料ガスの流速が著しく増加することになる。そのため、放電室の長さを一定とした場合、原料ガスが十分にプラズマで分解されずに、排気されてしまうと考えられる。

## 【0020】

原料ガスが十分に分解されずに、非晶質シリコンとして成膜されると、未結合手や欠陥を多く含むi層となり、高い変換効率が得られないと考えられる。あるいは、 $\text{SiH}_4$ などのシリコンを含む化合物ガスは比較的分解されやすいが、希釈ガスである水素などは分解するためにはかなりの時間を要するため、流速が速くなり過ぎることで、水素ラジカル、水素イオンなどの発生率が低くなると考えられる。一般に、非晶質シリコンは、その成長表面に水素ラジカルや水素イオンが到達することによって構造が緩和され、高品質な半導体薄膜になると考えられている。そのため、流速が速くなり、水素ラジカルや水素イオンの発生が少ないと、高品質な非晶質シリコンの成膜が期待できないことになる。

## 【0021】

そこで発明者らは、C-S間距離を縮めることで生じた流速の増加を考慮しながら、C-S間距離を小さくしながら再度、成膜条件を最適化し、大面積化が可能な平坦な成膜速度分布が得られる条件と、高品質な非晶質シリコンが得られる条件を模索した結果、C-S間距離dと成膜圧力P、水素の流量Mあるいはシリコン化合物を含むガスと水素の混合ガス流量Lとの関係を見出し、本発明に至っている。

## 【0022】

C-S間距離dは、非晶質シリコンの成膜速度を増加させるためには5cm以下が望ましい。さらに好適には3cm以下がよいが、0.5cmより小さくすると放電生起が困難になるため、0.5～3cmの範囲が望ましい。

## 【0023】

シリコン化合物を含むガスとしては、 $\text{SiH}_4$ や $\text{Si}_2\text{H}_6$ などが好適に用いら

れる。また、希釈ガスとして $H_2$ が用いられる。また、非晶質シリコンの価電子制御のために、シリコン半導体にとって不純物として作用する、ホウ素(B)やリン(P)などを含んだ化合物、一例として $B_2H_6$ や $BF_3$ 、 $PH_3$ が好適に用いられる。

## 【0024】

原料ガスの流量として、シリコン化合物を含むガスは $10 \sim 1000 \text{ sccm}$ 、 $H_2$ は $500 \sim 10000 \text{ sccm}$ の範囲が太陽電池の量産性を考えた場合、望ましい。これは、放電室の容積に対して、シリコン化合物を含むガスで $1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \text{ sccm/cm}^3$ 、 $H_2$ が $0.05 \sim 1 \text{ sccm/cm}^3$ の範囲である。

## 【0025】

成膜圧力は一般に $67 \sim 133 \text{ Pa}$ 程度が好んで用いられるが、本発明らはさらに高い範囲での成膜も視野に入れて実験を行った。その結果、C-S間距離を縮めた場合、放電安定性を高めるため、より高圧が望まれ、 $267 \sim 1333 \text{ Pa}$ の範囲が望ましいことを発見した。

## 【0026】

RF電力は、 $100 \sim 1000 \text{ W}$ の範囲が好ましく、本発明らは $0.02 \sim 0.2 \text{ W/cm}^2$ の範囲で成膜実験を行った。その結果、RF電力が低い方が、より均一な成膜速度分布が得られるが、i層として用いた場合に高い変換効率が得られず、RF電力をより高くすることで、i層として用いた場合に高い変換効率が得られるが、成膜速度分布に大きなムラが生じるようになり、均一な大面積の非晶質シリコンを成膜するにはより困難な条件となる。

## 【0027】

ここで得られる非晶質シリコンはシリコン系材料の非晶質状態といえ、いわゆる微結晶シリコンも一部含まれていてもよい。

## 【0028】

## 【実施例】

次に、本発明の実施例について説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【 0 0 2 9 】

## (実施例 1)

本実施例は、図 2 に示したような薄膜形成装置を用いて、ステンレスの帯状基板に非晶質シリコン薄膜を形成した例である。先ず、この薄膜形成装置を詳細に説明する。

## 【 0 0 3 0 】

薄膜形成装置は、主に、ガスゲート 2 0 3 で隣接する他の真空容器（不図示）と結合される直方体の真空容器 2 0 2 と、該真空容器 2 0 2 の内部に設けられた放電室 2 0 5 と、前記ガスゲート 2 0 3 を貫通して前記放電室 2 0 5 に導入された帯状基板 2 0 1 で構成される。この薄膜形成装置を複数個並べ、ガスゲートで連結し、帯状基板 2 0 1 をそれらの薄膜形成装置を貫通し、n 型層、i 型層、p 型層が連続的に形成される。なお、i 型層の成膜速度分布を調べる場合は、n 型層および p 型層を形成せず、帯状基板 2 0 1 を静止した状態で i 型層の非晶質シリコンを一定時間、成膜した。

## 【 0 0 3 1 】

真空容器 2 0 2 の内部に設けられた放電室 2 0 5 は、該放電室の一面が開口部となった中空の直方体形状であり、前記開口部が帯状基板 2 0 1 に近接して設けられている。帯状基板 2 0 1 は、放電室 2 0 5 の中に導入された後、ランプヒーター 2 1 3 で加熱され、熱電対 2 1 4 を用いて温度調節される。

## 【 0 0 3 2 】

放電室内には、平行平板型の電極 2 0 6 が設けられており、不図示の高周波電源から電力を供給され、放電室内にてプラズマを生起させることができる。

## 【 0 0 3 3 】

原料ガスは、不図示のガス供給源から、真空容器 2 0 5 の壁を貫通した原料ガス導入管 2 0 7 により放電室 2 0 5 内に導入され、ブロックヒーター 2 0 9 により加熱される。放電室 2 0 5 には原料ガス排気用の排気管 2 0 8 が設けられており、帯状基板 2 0 1 の搬送方向に対して平行に流れ、放電室 2 0 5 の電極 2 0 6 の上を流れた後、排気管 2 0 8 で放電室外、さらに真空容器外へと排気される。真空容器内のガスゲートガスや原料ガスの一部は排気管 2 0 8 の一部に設けられ

た放電室外部排気口 2 1 0 から排気される。

#### 【 0 0 3 4 】

本実施例では、高い成膜速度を維持すること、大面積で均一な成膜を行うこと、太陽電池として高い変換効率が得られることを指標とし、以下に示す条件の範囲で i 型の非晶質シリコンの成膜実験を行った。

・ $\text{SiH}_4$ の流量	5 0 0 s c c m
・ $\text{H}_2$ の流量	1 0 0 0 ~ 8 0 0 0 s c c m
・ 成膜圧力	1 3 3 ~ 9 3 3 P a
・ R F 電力	4 0 0 W ( 0 . 0 8 W / c m ^ 2 )
・ R F 周波数	1 3 . 5 6 M H z
・ 基板温度	2 2 0 ^\circ \text{C}
・ 電極基板間距離 ( C - S 間距離 )	2 c m
・ 電極面積	5 0 \times 1 0 0 c m ^ 2
・ 基板	S U S ( 5 0 c m 幅 )

#### 【 0 0 3 5 】

太陽電池として評価する場合は、予め、帯状の S U S 基板に裏面反射層として、A g と Z n O を順次成膜した後、Z n O 上に n 層を成膜し、さらにその上に i 層を上記の条件で成膜し、その後、p 層を i 層の表面に成膜して、基板を大気中に取り出す。成膜後の基板を  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  の大きさに切り出した後、透明電極層 ( I T O ) および電流取り出しグリッド電極を設け、擬似太陽光 ( A M 1 . 5 ,  $1 0 0 \text{ mW} / \text{cm}^2$  ) を照射し、変換効率を測定した。

#### 【 0 0 3 6 】

$\text{H}_2$  流量を横軸に、成膜圧力を縦軸にして、得られた結果を図 1 に記号で示す。帯状基板を連続的に搬送しつつ、非晶質シリコン薄膜を成膜する場合、幅方向における成膜速度分布が小さいことが、大面積で均一な太陽電池を作製するには重要な要因となる。そこで、図 1 では、幅方向の成膜速度のムラに注目して、評価した。▲印は成膜速度 ( D . R . ) の幅方向のムラが大きく、大面積化に不向き ( 幅方向における最大 D . R . が平均 D . R . の 2 倍以上 ) であることを意味する。●印は成膜速度の幅方向のムラは比較的平坦に近いが、大面積化には少し

問題がある（最大D. R. が平均D. R. の1.5倍以上2倍未満）ことを意味する。○印および△印は、成膜速度のムラが少なく（最大D. R. が平均D. R. の1.5倍未満）、特に○印は、C-S間距離2 cmで得られた、幅方向の成膜速度ムラが少ない（幅方向における最大D. R. が平均D. R. の2倍未満）サンプル全ての変換効率の平均値よりも高いことを意味し、△印は平均値よりも低いことを意味する。

## 【0037】

図1に示すように、成膜圧力が高すぎた場合、成膜速度のムラが大きくなる傾向にあり、特に $H_2$ 流量が少ないと顕著である。一方、成膜圧力を低くすると成膜速度のムラは減るが、変換効率が低下する傾向にある。図1の実線101と102で挟まれた範囲において、成膜速度ムラが少なく、変換効率が高い非晶質シリコンが得られることがわかった。

## 【0038】

基板の長さ方向の位置を横軸に、成膜速度を縦軸にして、成膜速度ムラが多い場合の一例を図4に示す。これはC-S間距離が2 cmで、圧力が467 Pa、 $H_2$ 流量が1500 sccmの成膜速度分布であり、実線は幅方向の中央部、破線は基板端から5 cmにおける成膜速度分布である。成膜速度のムラが大きくなる条件範囲ではいずれも、図4に代表されるような成膜速度分布を示し、幅方向、長さ方向に成膜速度の大きな差が生じており、大面積化には不向きであった。

## 【0039】

成膜速度のムラが少ない場合の一例を図5に示す。これはC-S間距離2 cmで圧力が533 Pa、 $H_2$ 流量が6000 sccmの成膜速度分布であり、実線と破線の意味は図4と同じである。また、成膜速度のムラが小さい条件範囲ではいずれも、図5に代表されるような成膜速度分布を示し、幅方向にほとんど差がなく、長さ方向の成膜速度にも大きな差がない。これは、非晶質シリコン薄膜の大面積化に有利な成膜速度分布である。

## 【0040】

C-S間距離が2 cmより大きい場合、高い変換効率を得られる条件は、図1の実線で囲まれる範囲よりも、低圧力で、かつ大 $H_2$ 流量であり、図1の実線で

囲まれる範囲の条件で成膜すると、成膜速度のムラが大きいかあるいはポリシラン粉の大量発生が生じる条件である。

## 【0041】

## (実施例2)

C-S間距離を1cmとして、成膜条件の最適化を図った。実験方法は実施例1と同様にし、以下に示すような条件とした。

・ SiH <sub>4</sub> の流量	500 sccm
・ H <sub>2</sub> の流量	1000~8000 sccm
・ 成膜圧力	400~1200 Pa
・ RF電力	400W (0.08W/cm <sup>2</sup> )
・ RF周波数	13.56MHz
・ 基板温度	220℃
・ 電極基板間距離 (C-S間距離)	1cm
・ 電極面積	50×100 cm <sup>2</sup>
・ 基板	SUS (50cm幅)

## 【0042】

H<sub>2</sub>流量を横軸に、成膜圧力を縦軸にして、得られた結果を図3に記号で示す。図3でも、実施例1と同様に、幅方向の成膜速度分布を評価した。C-S間距離を小さくすることで、平均成膜速度はC-S間距離2cmに比較して、わずかながら減少した。▲印は成膜速度(D.R.)の幅方向のムラが大きく、大面積化に不向き(幅方向の最大D.R.が平均D.R.の2倍以上)であることを意味する。●印は幅方向の成膜速度のムラは比較的平坦に近いが、大面積化には少し問題がある(最大D.R.が平均D.R.の1.5倍以上2倍未満)ことを意味する。○印および△印は、幅方向の成膜速度のムラが少なく(最大D.R.が平均D.R.の1.5倍未満)、特に○印はC-S間距離1cmで得られた幅方向ムラの少ない(幅方向の最大D.R.が平均D.R.の2倍未満)全ての変換効率の平均値よりも高く、△印は平均値よりも低いことを意味する。

## 【0043】

図3に示すように、実施例1と同様、成膜圧力が高すぎた場合、成膜速度のム



ラが大きくなる傾向がある。一方、成膜圧力を低くすると成膜速度のムラは減るが、変換効率が低下する傾向にある。図3の実線301と302で挟まれた範囲において、成膜速度ムラが少なく、変換効率が高い非晶質シリコンが得られることがわかった。

## 【0044】

基板の長さ方向の位置を横軸に、成膜速度を縦軸にして、成膜速度ムラが多い場合の一例を図6に示す。これはC-S間距離が1cmで、圧力が1067Pa、 $H_2$ 流量が3000sccmの成膜速度分布であり、実線と破線の意味は図4と同じである。成膜速度のムラが大きくなる条件範囲ではいずれも、図6に代表されるような分布を示し、幅方向、長さ方向に成膜速度の大きな差が生じ、大面積化には不向きであった。

成膜速度のムラが少ない場合の一例を図7に示す。これはC-S間距離が1cmで圧力が667Pa、 $H_2$ 流量が5000sccmの成膜速度分布であり、実線と破線の意味は図4と同じである。成膜速度のムラが小さい条件範囲ではいずれも、図7に代表されるように、長さ方向において成膜速度に大きな差がなく、とくに幅方向において成膜速度が均一な非晶質シリコン薄膜が得られ、大面積化に有利である。

## 【0045】

実施例1と実施例2を比較して、熟考した結果、成膜速度ムラが少なく、変換効率が高い非晶質シリコンが得られる図1と図3の実線で囲まれた範囲では、成膜圧力P(Pa)とC-S間距離dの積Pdと、 $H_2$ 流量M(SLM)とが、

$$80M + 200 \leq Pd \leq 160M + 333$$

の関係にあることがわかった。

## 【0046】

あるいは、積Pdと、 $SiH_4$ と $H_2$ との混合ガスの流量L(SLM)とが、  
 $67L + 200 \leq Pd \leq 147L + 333$   
 の関係にあることがわかった。

## 【0047】

さらには、積Pdと、水素流量M(SLM)を放電空間の堆積 $V(cm^3)$ で

割った値 $M/V$ とが、

$$4 \times 10^5 dM/V + 200 \leq Pd \leq 8 \times 10^5 dM/V + 333$$

の関係にあることがわかった。

【0048】

あるいはまた、積 $Pd$ と、 $SiH_4$ と $H_2$ との混合ガスの流量 $L$  (SLM) を放電空間の堆積 $V$  ( $cm^3$ ) で割った値 $L/V$ とが、

$$3.3 \times 10^5 dL/V + 200 \leq Pd \leq 7.3 \times 10^5 dL/V + 333$$

の関係にあることがわかった。

【0049】

C-S間距離が2 cmでは、成膜圧力が高い場合 (図1の▲印)、発生量が少ないものの、電極の端部などにポリシラン粉の発生が認められた。C-S間距離を1 cmとすることで、成膜圧力が高くて (図3の▲印)、ポリシラン粉の発生量が激減した。C-S間距離を短くし、プラズマのシース幅に近づけることで、プラズマ電位の傾斜がない領域が減り、ラジカルの重合が起こりにくくなり、ポリシラン粉の発生が抑制されたと考えられる。

【0050】

(実施例3)

実施例1および実施例2の結果から得られた成膜条件の範囲の有効性を確認するために、本実施例では、以下に示すように、C-S間距離2 cmで、より高いRF電力で、非晶質シリコンを成膜した。高いRF電力で原料ガスを分解すると、成膜速度のムラは多くなるが、原料ガスを十分に分解することができるために、より高い変換効率が期待できる。

・ $SiH_4$ の流量	500 sccm
・ $H_2$ の流量	1000~8000 sccm
・ 成膜圧力	133~1067 Pa
・ RF電力	900W (0.18W/cm <sup>2</sup> )
・ RF周波数	13.56MHz
・ 基板温度	220℃
・ 電極基板間距離 (C-S間距離)	2 cm

- ・電極面積  $50 \times 100 \text{ cm}^2$
- ・基板 SUS (50 cm幅)

## 【0051】

H<sub>2</sub>流量を横軸に、成膜圧力を縦軸にして、得られた結果を図8に記号で示す。記号の意味は、図1とほぼ同じである。実施例1と同様、成膜圧力が高すぎた場合、成膜速度のムラが大きくなる傾向がある。一方、成膜圧力を低くすると成膜速度のムラは減るが、変換効率が低下した。図8の実線801と802で挟まれた範囲において、成膜速度ムラが少なく、変換効率が高い非晶質シリコンが得られることがわかった。

## 【0052】

また、成膜速度ムラが少ない成膜条件（図8における実線801と802に挟まれた部分）で成膜した場合の平均成膜速度とH<sub>2</sub>流量の関係を図9に示す。H<sub>2</sub>流量が増加することで成膜速度は減少する傾向がある。特にH<sub>2</sub>流量が1～4 SLMの範囲では、高い成膜速度が得られることがわかった。RF電力を増加することで、平均成膜速度は増加するが、H<sub>2</sub>流量1 SLM以下ではポリシラン粉が発生するようになった。

## 【0053】

## 【発明の効果】

本発明の薄膜形成方法によれば、成膜速度の増加を図りつつ、大面積化が容易な均一な成膜速度分布と高い変換効率が得られる非晶質シリコンの成膜を可能にすることができた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

実施例1で得られた実験結果を示す図である。

## 【図2】

本発明の薄膜形成方法を実施するための薄膜形成装置の一例を模式的に示す断面図である。

## 【図3】

実施例2で得られた実験結果を示す図である。

【図 4】

実施例 1 で得られた非晶質シリコンの成膜速度分布を示す図である。

【図 5】

実施例 1 で得られた非晶質シリコンの成膜速度分布を示す図である。

【図 6】

実施例 2 で得られた非晶質シリコンの成膜速度分布を示す図である。

【図 7】

実施例 2 で得られた非晶質シリコンの成膜速度分布を示す図である。

【図 8】

実施例 3 で得られた実験結果を示す図である。

【図 9】

実施例 1 および実施例 3 で得られた非晶質シリコンの長さ方向の平均成膜速度と  $H_2$  流量の関係を示す図である。

【符号の説明】

- 2 0 1 帯状基板
- 2 0 2 真空容器
- 2 0 3 ガスゲート
- 2 0 5 放電室
- 2 0 6 電極
- 2 0 7 原料ガス導入管
- 2 0 8 排気管
- 2 0 9 ブロックヒーター
- 2 1 0 放電室外部排気口
- 2 1 1 成膜領域開口調整板
- 2 1 2 蓋
- 2 1 3 ランプヒーター
- 2 1 4 熱電極
- 2 1 5 リフレクター
- 2 1 6 支持ローラー

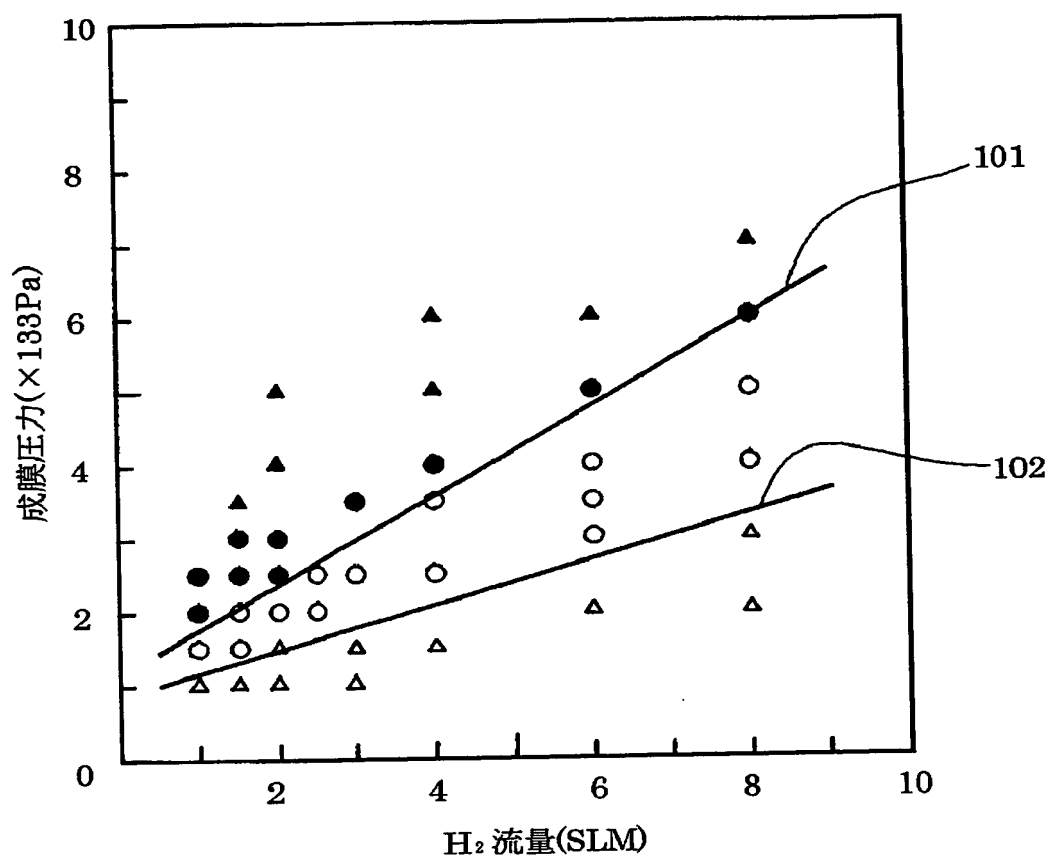
特 2000-209158

217 ゲートガス導入管

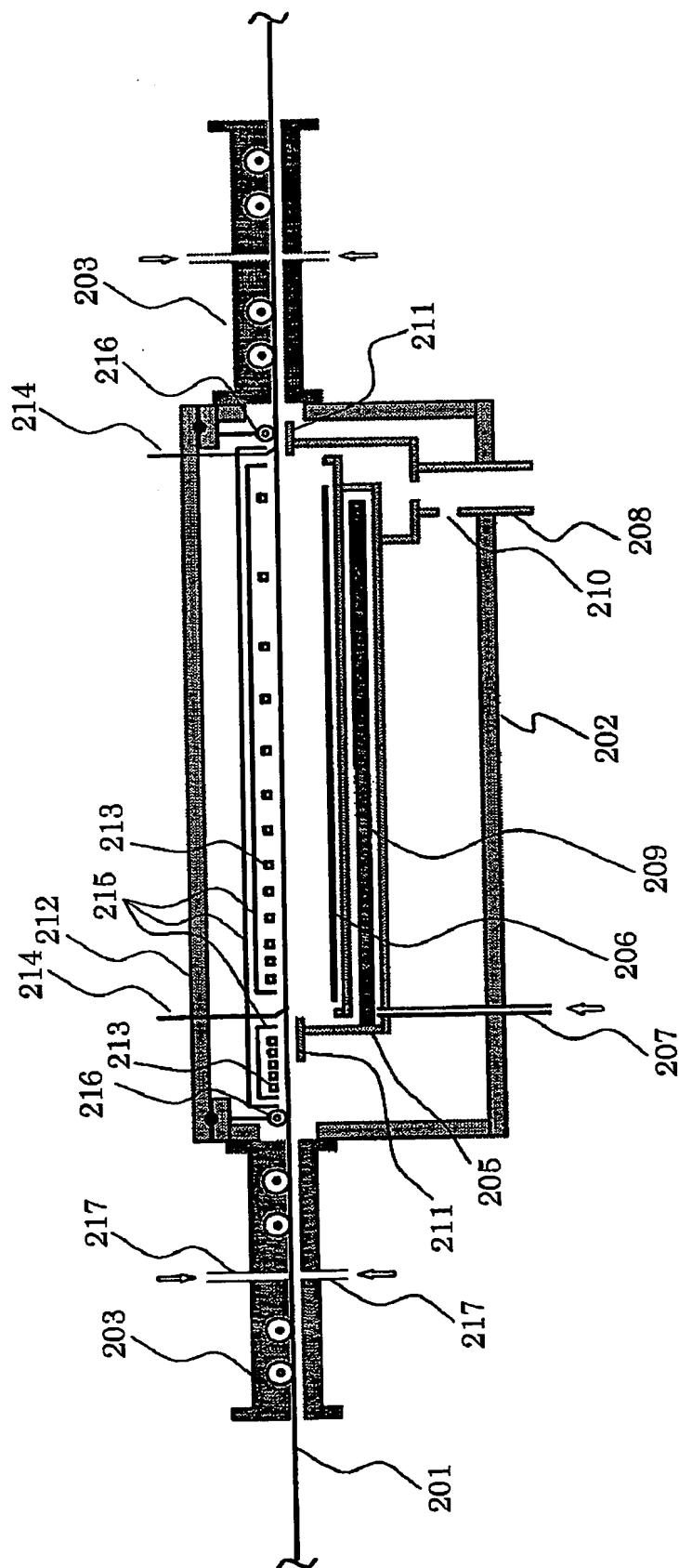
【書類名】

図面

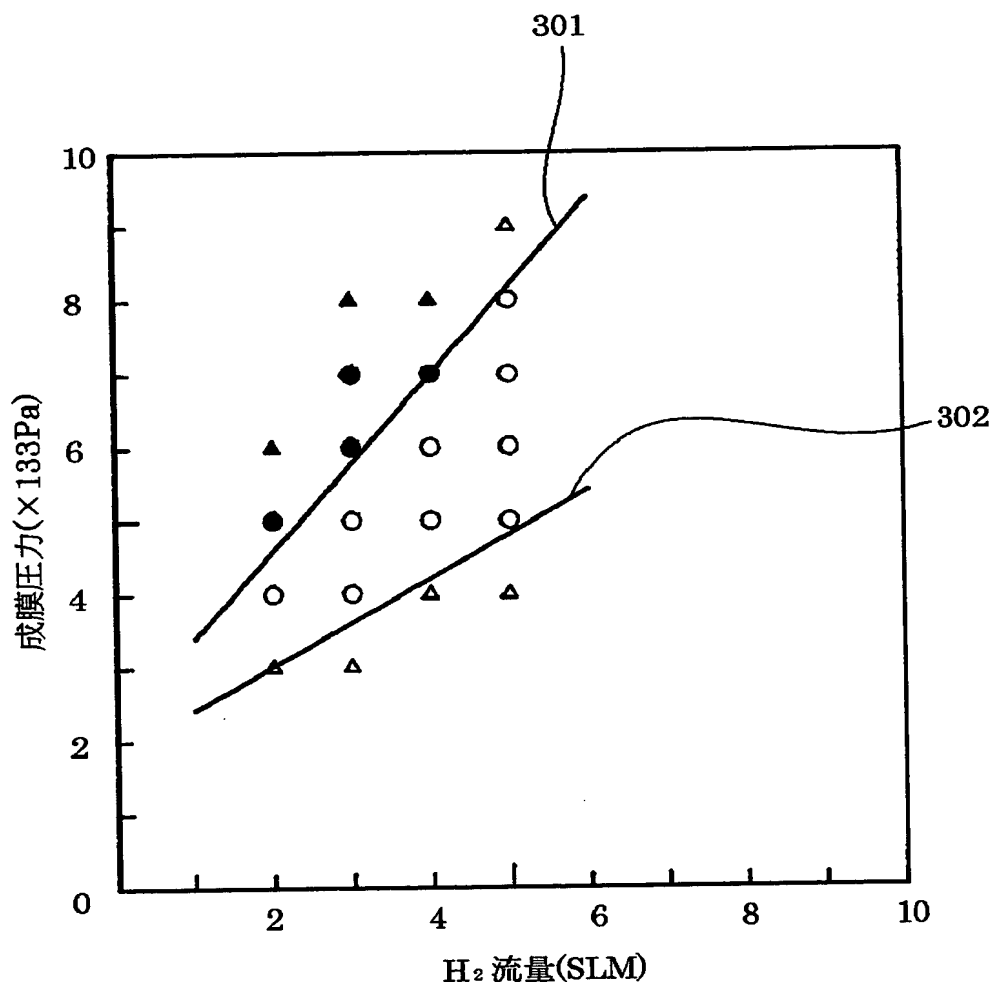
【図 1】



【図 2】

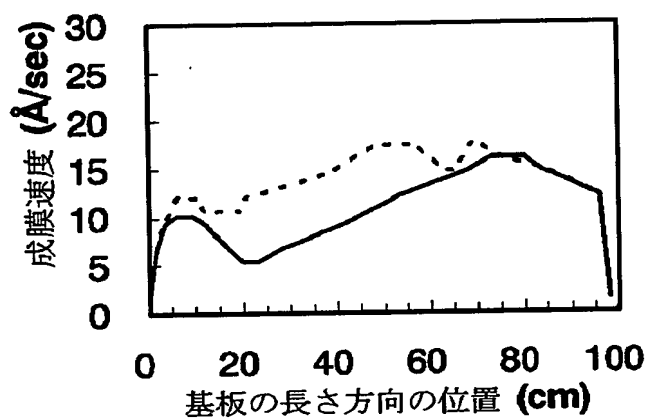


【図 3】

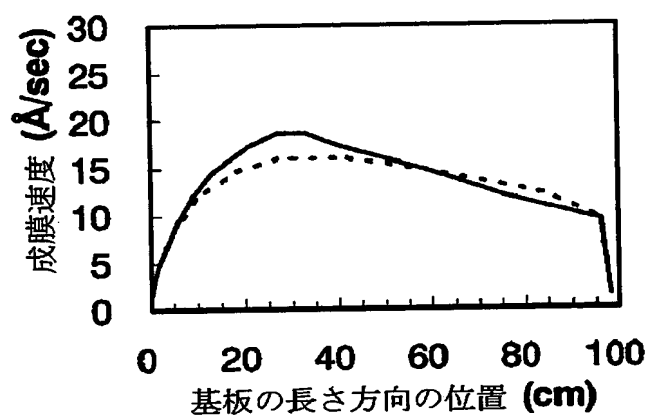




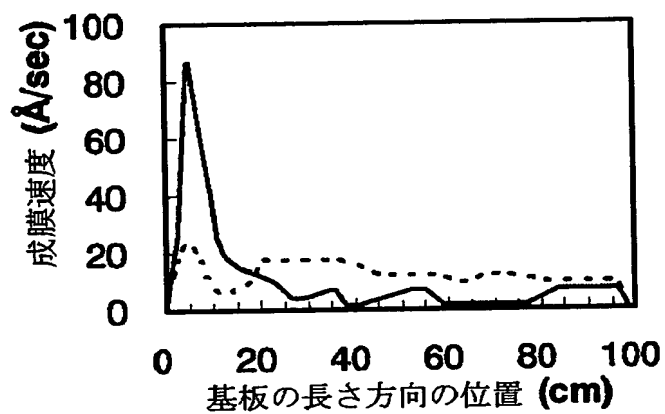
【図 4】



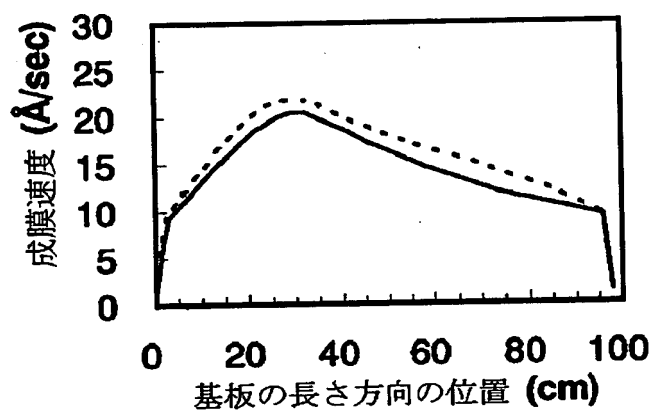
【図 5】



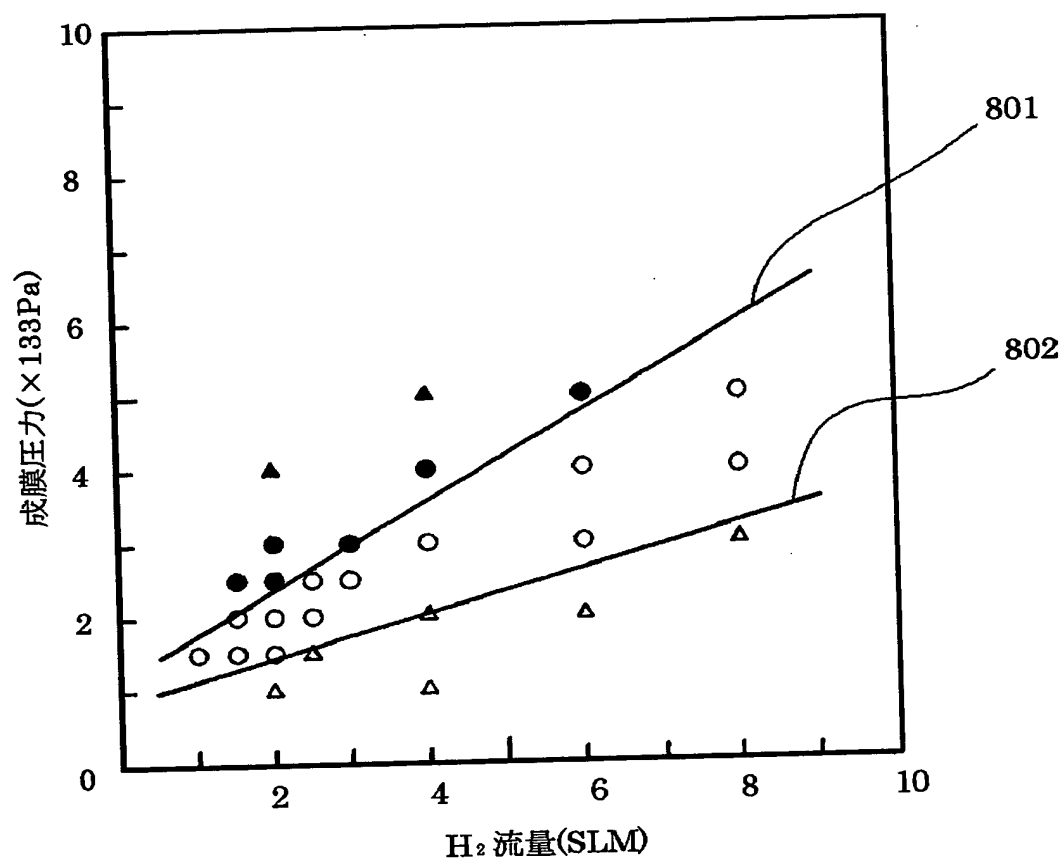
【図 6】



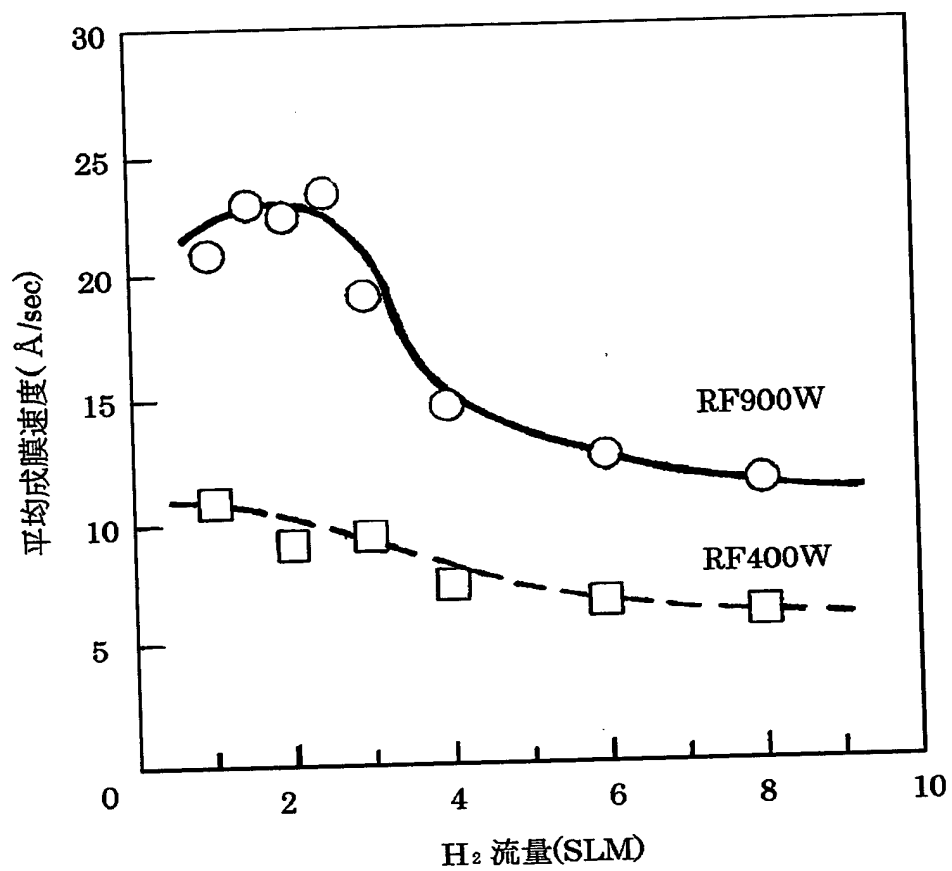
【図 7】



【図 8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成膜速度の増加を図りつつ、大面積化が容易な均一な成膜速度分布と高い変換効率が得られる非晶質シリコンの成膜を可能にする薄膜形成方法を提供する。

【解決手段】 放電空間内に基板201を電極206とは距離d (cm)を隔てて配置し、シリコン化合物を一種類以上含むガスと水素を放電空間内に導入し、成膜圧力P (Pa)とdの積Pdと、水素流量M (SLM)とが、

$$80M + 200 \leq Pd \leq 160M + 333$$

の関係になるように設定し、高周波電力を印加して、プラズマを発生させ、放電空間内で、非単結晶シリコンの薄膜を基板201に形成する。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社